

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/043818 A1

- (51) 国際特許分類: **B32B 27/32, C08J 5/18, B65D 65/40**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10247
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 入矢 偉 (IRIYA, Masaru) [JP/JP]; 〒513-0817 三重県鈴鹿市桜島町 5 丁目 9-20 Mie (JP). 中尾 卓 (NAKAO, Takashi) [JP/JP]; 〒510-0226 三重県鈴鹿市岸岡町 1200-109 Mie (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYPROPYLENE-BASED WRAP FILM

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系ラップフィルム

(57) Abstract: A chlorine-free polypropylene-based wrap film which is excellent in adhesion, transparency, heat resistance, flexibility, gas-barrier properties, touch feeling, and suitability for cutting. The wrap film is a multilayered film which comprises surface layers and an inner layer made of a gas-barrier resin, has been stretched at least twice in the machine direction and/or the transverse direction, and has a tensile modulus of 200 to 1,000 MPa. The surface layers in the multilayer constitution are formed, for example, from a composition obtained by compounding a polypropylene resin with a softener, a binder, and a liquid adhesion aid in an appropriate proportion. The inner layer consists, for example, of an ethylene/vinyl alcohol copolymer resin.

(57) 要約:

密着性、透明性、耐熱性、柔軟性、ガスバリア性、手触り性、カット性に優れた非塩素系のポリプロピレン系ラップフィルムを提供することを課題とする。表層とガスバリア樹脂からなる内層とを少なくとも含み、縦方向及び／又は横方向に 2 倍以上延伸した、引張弾性率が 200～1000MPa である多層フィルムであって、その多層構成中に例えば、表層にポリプロピレン系樹脂と柔軟剤、密着剤、液状密着助剤を適切な混合比で混合して表層用組成物を構成し、内層に例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂を配したポリプロピレン系ラップフィルム。



WO 03/043818 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリプロピレン系ラップフィルム

<技術分野>

本発明は、物品などの包装用、例えば家庭などにおける食品包装用ラップに用いるフィルムに関する。特に、ガスバリア性を有し、さらには、密着性、透明性、耐熱性、ハリ及びコシの感触などに優れたポリプロピレン系ラップフィルムに関する。

<背景技術>

飲食店、食品販売店等の食品に関する業務や一般家庭において、食品を保存する場合、また電子レンジなどで加熱する場合などにおいて、従来より熱可塑性樹脂製の薄いフィルムが使用されてきた。その中でも、塩化ビニリデン系共重合体樹脂系の食品包装用ラップフィルムは、防湿性、酸素ガスバリア性、耐熱性、容器等への密着性、透明性など、優れた性質を兼ね備えているので、食品包装用ラップフィルムとして多用されている。

また近年、非塩素系樹脂からなる食品包装用ラップフィルムも種々提案されてきた。例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、4-メチルペンテン樹脂などのポリオレフィン系樹脂を主体とするものなどがある。ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン系樹脂はガスバリア性に乏しく、またフィルム表面における密着性もほとんど見られないので、食品包装用ラップフィルムとして必須の密着性能としては不十分である。これらの所望の性能を満たすべく、種々の添加剤を加えたり、他の樹脂を混合、或いは他の樹脂層を設けたフィルムが多数、提案されている。

これらのフィルムは、使用する樹脂の種類や併用する添加剤の種類や量、積層する樹脂の種類などによって、容器への密着性、耐熱性などを向上させる工夫がなされているが、それでもガスバリア性或容器への密着性の面では、前述の塩化

ビニリデン系共重合体樹脂系のラップフィルムには及ばないものであった。そこで、非塩素系樹脂を主体とするラップフィルムのガスバリア性に配慮した技術として、特開平6-322194号公報、特開平6-155677号公報、特開平7-3089号公報などがあるが、いずれも満足のいくフィルムは得られない。

例えば、特開平6-322194号公報では、プロピレン系樹脂に、柔軟性のあるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体と、密着性を付与する液状ポリブテンを混合した樹脂組成物を表層に有するフィルムを製造している。しかし、液状ポリブテンは液状物であるため、ポリオレフィン系樹脂に混合すると、フィルムが柔らかくなり、フィルムがハリやコシを失い、フィルムをカットした際、手指や被包装物にまとわりつき易くなり、包装フィルムとしての使い勝手が悪い。

また、特開平6-155677号公報は、エチレン-ビニルアルコール層の両側に酸変性ポリオレフィン層を介して粘着付与剤を含有したポリオレフィン系樹脂層を設けたフィルムを製造し、ガスバリア性に加えカットしやすさにも配慮したものである。しかしながら、カット性の良さを追求したものであるため、フィルムに柔軟剤は含まれておらず、どちらかといえば硬いフィルムであり、手触りの良さや被包装物の形状への追従性など、フィルム柔軟性などの面で更なる改善の余地が残されていた。

特開平7-3089は、上述の特開平6-322194の組成物にさらに不飽和カルボン酸若しくはその誘導体によりグラフト変性されたポリオレフィン系樹脂を含有させた樹脂組成物を単層、若しくは多層体としたものである。この技術においても、フィルムが柔らかくなったり、フィルムをカットした時の扱いにくさの課題が残されている。

本発明はこのような問題を解決するために、ガスバリア性と密着性に劣るポリプロピレン系樹脂を用いても、ガスバリア性と密着性が改善され、さらに使い易さにも配慮された、包装フィルムとして有用な非塩素系樹脂フィルムを提供することを目的とする。

<発明の開示>

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究に取り組んだ結果、本発明をなすに至った。即ち、本発明は下記の通りである。

本発明は、ポリプロピレン系樹脂 99～20wt%、柔軟剤 1～80wt%、これらの合計 100 質量部に対して、2～30 質量部の密着剤を含む組成物からなる表層、ガスバリア樹脂からなる内層を有し、縦方向及び／又は横方向に 2 倍以上延伸した多層フィルムであって、前記柔軟剤が、非晶性又は低結晶性プロピレン- α オレフィン共重合体、結晶性ポリブテン-1 から選ばれる少なくとも 1 種であり、前記密着剤が水添石油樹脂、水添テルペン系樹脂、水添ロジン系樹脂、液状ポリブテン、液状ポリイソブチレン、液状ブチルゴムから選ばれる少なくとも 1 種である、ポリプロピレン系ラップフィルムに関する。また、本発明は、前記柔軟剤として、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレン、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-スチレン、またはスチレン-イソプレネ-スチレンの何れかのブロック構造を分子鎖中に含む共重合体から選ばれる少なくとも 1 種とし、前記密着剤が水添石油樹脂、水添ロジン系樹脂、水添テルペン系樹脂、液状ポリイソブチレン、液状ブチルゴムから選ばれる少なくとも 1 種である、ポリプロピレン系ラップフィルムにも関する。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明における表層を構成するポリプロピレン系樹脂組成物に用いられるポリプロピレン系樹脂は、得られるフィルムのハリ、コシ感、使い勝手、フィルムの製膜時のメルトテンション、安定した製膜性の観点から 20wt%以上、一方、柔軟性、手触りの感触、被包装物への形状追従性の観点から 99wt%以下に配合する。好ましくは 30～97wt%、さらに好ましくは 40～93wt%である。前述の範囲内で、後述する柔軟剤に応じて、適切な配合割合を決めればよい。

本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂は、ポリマー分子鎖中にプロピレンユニットを持つもので、プロピレンユニットからのみ成るホモポリマーであって

も、該ユニットがブロック状もしくはランダム状に存在するポリマーであってもよい。立体規則性も、アタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックなど多様な構造のものがあるが、いずれでも用いることができる。例えば、市販のプロピレンの中には主としてアイソタクチックからなり、副成分として若干のアタクチックが混在しているものがあるが、このようなものであっても用いることは可能である。プロピレン系共重合体樹脂として、エチレンやブテンなどとのランダムコポリマーや3元ターポリマーなどが知られており、いずれを用いてもよい。特に、柔軟性を付与する目的では、3元ターポリマー乃至ランダムポリマーが有利で、耐熱性を付与する場合はホモポリマーが優れる。食品包装用フィルムに用いる場合は、例えば住友化学製ノーブレンW531D、ノーブレンFS2011Dなどのポリオレフィン等衛生協議会の自主規制基準に合格したものであるとより好ましい。

ポリプロピレン系樹脂のメルトフローレートは、JIS-K6758に準拠の方法において、230℃、2.16kgの荷重を掛けた状態で、1～20g/10分の範囲にあるとより好ましい。

前記ポリプロピレン系樹脂に加えられる柔軟剤としては、非晶性又は低結晶性プロピレン- α オレフィン共重合体、結晶性ポリブテン-1が挙げられる。ここで低結晶性とは、一般に当業界で「非晶性」あるいは「低結晶性」のプロピレン- α オレフィン共重合体と称されている樹脂をいい、低結晶性の基準としては例えば結晶化度が25%程度以下のものが該当する。

また、柔軟剤として、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレン、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレンの何れかのブロック構造を分子鎖中に含む共重合体も挙げられる。いずれを選択すべきかは、表層に共に添加するポリプロピレン系樹脂や密着剤の種類あるいは目的とするフィルムの性能に応じて最適なものを選ぶ。例えば、適度な柔軟性を得る目的から、後群の柔軟剤を選択する際には上述の密着剤には液状ポリブテン以外のものを選ぶ。また、食品包装用途に用いる場合は、例えば三井化学製タフマーXRシリー

ズ、旭化成製タフテック L 5 1 5 などのポリオレフィン等衛生協議会の自主規制基準に合格したものを選択すると好ましい。

非晶性又は低結晶性プロピレン- α オレフィン共重合体とは、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンなどの α オレフィンとプロピレンとの共重合体であり、低結晶性ないし非結晶性のものをいう。これらは、それ自体が柔軟性に富み、さらにポリプロピレン系樹脂に混合された場合に、透明性を損なうことなく混合され柔軟化効果をもたらす性能を備えるものをいう。

結晶性ポリブテン-1は、高分子量に重合された、結晶化度がおよそ50%前後のブテン-1のホモポリマーもしくはプロピレンやエチレンとのコポリマーであり、柔軟性、耐熱性に優れるものである。液状の低分子量ポリブテンとは異なるものである。

スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレン、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-スチレン、またはスチレン-イソプレン-スチレンの何れかのブロック構造を分子鎖中に含む共重合体(以下スチレン系ブロック共重合体ということがある)は、ハードセグメントのポリスチレン部分が物理的架橋を構成してドメイン相を形成し、中間のエチレン-ブチレン部分やエチレン-プロピレン部分などがソフトセグメントとしてゴム弾性を発現するものである。ハードセグメントとソフトセグメントの配列の形態から、直鎖状タイプと放射状タイプに分れるが、いずれも使用することができる。共重合体における上記ブロック構造の比率は所望の柔軟性に応じて設定することができる。これらの共重合体の水素添加物を用いると、フィルムの臭いを抑えることができる点から、食品包装用ラップフィルムとして好適に用いることができる。

これらのスチレン系ブロック共重合体は、ポリプロピレン系樹脂に対して相溶性が良く、適量を配合すると、ポリプロピレン系樹脂本来の透明性、防湿性、耐熱性を大きく損なうことなく、引張弾性率や曲げ弾性率を低減する効果、即ち、柔軟性を付与する効果がある。これによって包装フィルムとしての、密着強度の安定性、被包装物への形状追従性、手触りの感触のよさ、食品などを包んだ際の

密着感の良さを感じさせる効果、容器などから剥がす際にフィルムから発生する硬質音の低減効果を与えることが出来る。

得られるフィルムの柔軟性の観点から添加量は、ポリプロピレン系樹脂と柔軟剤を合わせて100wt%としたとき、1wt%以上必要であり、フィルム成形時のメルトテンション、加工性、製品の外観や品位、ハリ、コシ感等の観点から80wt%以下である。より好ましくは3～70wt%、さらに好ましくは7～60wt%である。

前記ポリプロピレン系樹脂に加えられる密着剤には、水添石油樹脂などの石油樹脂、水添テルペン系樹脂、水添ロジン系樹脂、液状ポリブテン、液状ポリイソブチレン、液状ブチルゴムから少なくとも1種類選択される。添加量は、ポリプロピレン系樹脂と柔軟剤からなる組成物を100質量部としたとき、密着性能の観点から2質量部以上、フィルムのべた付き、フィルム同士のブロッキング、溶融張力、それに伴うフィルム製膜時の安定性とそれによるフィルム厚みのバラツキ、製膜性、水添石油樹脂や水添テルペン系樹脂を用いた場合はフィルムの柔軟性および密着性能の観点から、30質量部以下である必要がある。好ましくは3質量部～25質量部、さらに好ましくは4～22質量部である。

ここで石油樹脂とは、石油精製の際、ナフサの分解により得られるC5系、C9系の留分等を重合及び／または精製して得られる合成樹脂であり、脂肪族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂の他、ジシクロペンタジエン系樹脂等が挙げられる。食品包装フィルムに使用する場合は、安全性と臭気、色調などの製品品位、さらには密着性能の安定性といった性能が求められるため、これらの水素添加物である水添石油樹脂を使用する。成形したフィルムを巻物とした時引き出す性を高めるため、含まれる低分子量成分のブリードアウトを低減する目的や、フィルム自体の手触り感、フィルムの使い勝手の観点から考慮すると、環球法による軟化点は90℃以上が好ましく、柔軟性、密着力の観点からは140℃以下がさらに好ましい。

テルペン系樹脂は、松の樹皮や柑橘類の果実皮などから得られる α ピネン、 β ピネン、リモネン、ジペンテンなどを原料とした単独重合体またはこれらの共重

合体である。様々なタイプの樹脂が存在するが、やはり、上述と同様の理由から、食品包装フィルムを想定した場合は水素添加物の使用が好ましい。テルペン樹脂の場合の軟化点は、フィルムのべたつきなどの観点から100℃以上が好ましく、これを配合する表層部分の柔軟性、密着力の観点から145℃以下がより好ましい。

水添ロジン系樹脂は、松ヤニなどから蒸留して得られるガムロジン；松の根部をチップ化後溶剤にて抽出して得られるウッドロジン；クラフトパルプ製造時の廃液から分離されるトール油ロジン；などのロジンの主成分であるアビエチン酸の共役2重結合に、水素を添加したものである。水素添加物は耐候性や熱安定性が改善されており、また、フィルムに添加した場合の臭気の少なさや透明感から、好適に使用される。水添ロジン系樹脂の軟化点は、フィルムのべたつきなどの観点から80℃以上が好ましく、柔軟性、密着性の観点から115℃以下が好ましい。

液状ポリブテンは、常温で粘稠な液状ないし無定型の固体状で、透明または半透明であり、イソブチレンとブテンの共重合体を液状ポリブテンと称する。ブテンー1のみを重合して成る結晶性高分子量のポリブテンー1樹脂とは異なる。また、液状ポリイソブチレンはイソブチレンのホモポリマーであって、これは常温では極めて高粘性を示す無定型な半固体状の透明ないし半透明のものである。また液状ブチルゴムはポリイソブチレンに2%以内のイソプレンを共重合させたものであって、無色、無味、無臭の液状ないし半固体状のゴムである。液状ポリブテンのなかでも水素添加物であるとより好ましい。なお、柔軟剤がスチレン系ブロック共重合体である場合には、密着剤として液状ポリブテン以外のものを使用する。液状ポリブテンと前記ブロック共重合体は双方とも柔軟効果が高く、両者を併用するとフィルムが柔らかくなり、フィルムがハリやコシを失い、フィルムをカットした際、手指や被包装物にまとわりつき易くなり、包装フィルムとしての使い勝手が悪い。

液状ポリブテンは、数平均分子量として300から4000程度が好ましく、液状ポリイソブチレンや、液状ブチルゴムは、粘度平均分子量が20000から

60000程度のものが好ましい。これらは目的とする密着力に応じて適宜選択され、例えば異なる分子量をもつ液状ポリブテンや液状ポリイソブチレン、液状ブチルゴムを2種類以上混合して、所望の分子量に調整することも可能であり、また、要すれば液状ポリブテンと液状ポリイソブチレンや液状ブチルゴムを混合してもよい。

さらに、本発明の目的を逸脱しない範囲で、密着力の調整のために液状密着助剤を加えることができる。液状密着助剤としてミネラルオイル、白色鉱物油、ポリアルキレングリコール、アルキレングリコール、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、高級アルコール脂肪酸エステル類のうちから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。添加量は、ポリプロピレン系樹脂と柔軟剤からなる組成物を100質量部としたとき、これに対して0.01質量部以上とするのが密着助剤の効果を十分に得る観点から好ましく、手触りの感触、安定した密着性能の観点からは30質量部以下がより好ましい。さらに好ましくは0.1～25質量部であり、この範囲であるとカット性の向上や手触り感が向上する。これらの密着助剤は液状のものであるので、これらに液状ポリブテンと液状ポリイソブチレンの両者を予め溶解または分散せたりした後、ポリプロピレン系樹脂に添加することも場合によっては可能である。

液状密着助剤は、フィルム表面に存在することにより、被着物へ該密着助剤が濡れ広がりフィルムの自着性を助長させるので、被着物へのフィルムの吸い付きが良くなる。従って、さらに密着力を高くしたい場合には液状密着助剤の含有量を高めるとよい。また、混合樹脂の密着力が強い場合は、表面にこれらの液状物が存在すると、密着物質が被着物に接触する面積が減る。このような作用を利用することにより、フィルム表面の密着力を適度な範囲に調節することが可能なほか、巻物フィルムの引出に要するエネルギーを軽減調節することができる。

なお、ポリプロピレン系樹脂組成物からなる表層には、本発明の目的を逸脱しない範囲でさらに公知の添加剤を混合することも可能である。

内層に用いる樹脂にはガスバリア性に優れたものが用いられるが、例えばエチ

レーン-ビニルアルコール共重合体樹脂やナイロンMXD6のような芳香族系の結晶性ナイロン、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などの脂肪族系の結晶性ナイロンの他、非晶性ナイロンなどが例として挙げられる。

エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂とは、例えばエチレンと酢酸ビニルを高圧下においてエチレン酢酸ビニル共重合させ、モノマーを除去した後、苛性ソーダなどのアルカリを用いてケン化処理し、乾燥させた結晶性樹脂である。本発明で用いるエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂のエチレン含有量は、熔融粘度、フィルムへの成形加工性の観点から20モル%以上が好ましく、ガスバリア性の観点から50モル%以下がさらに好ましい。なお、成形加工性を確保する目的で、公知の可塑剤などを適量配合すること、本来のガスバリア性やこれに関連する保香性を損なわない範囲であれば可能である。好ましい配合量は、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂100質量部に対して、10質量部以下である。

ナイロンMXD6は、例えばメタキシリレンジアミンとアジピン酸から得られる熱可塑性の結晶性樹脂で、分子鎖構造中に芳香環を有する。またナイロン6は例えばε-カプロラクタムの開環重合するかもしれない、ω-アミノカプロン酸の重縮合によって製造される熱可塑性樹脂であってガスバリア性に優れる。ナイロン66は例えばヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合によって製造される熱可塑性樹脂であり、ナイロン12は例えばブタジエンを出発物質として、シクロドデカトリエン、シクロドデカエンを得、さらにこれらよりω-ラウロラクタムを得たあと、開環重合によって製造するか、もしくはシクロヘキサノン为原料としパーオキシアミン、シアノウンデカン酸を経由してアミノドデカン酸を生成させたのち、これを重合して製造する熱可塑性樹脂である。非晶性ナイロンは分子構造中に芳香環を有する非晶性ナイロンで、吸水性が小さくガスバリア性に優れた樹脂である。これらの樹脂に関しては、成形加工性を確保する目的や例えば食品包装フィルムとして用いる場合の性能を確保する目的で、公知の添加剤などを適量配合することも可能であり、ナイロン系樹脂自身のメルトインデックスや融点などについての制限も特にない。

なお、多層構成中においては表層と内層の他に本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の樹脂組成による接着性樹脂層や、製造時のトリム端などから構成されるリワーク層などが配されていてもよい。また、厚みや柔軟性、耐熱性などの諸物性の調整のためさらにポリプロピレン系樹脂層などが配されていてもよい。

例えば、表層と接着層の間に配されるポリプロピレン系樹脂を主成分とする組成物層には、表層のポリプロピレン系樹脂と同じくポリマー分子鎖中にプロピレンユニットを持つ樹脂を用いるのが好ましく、プロピレンユニットの分子鎖中での配置はブロック状もしくはランダム状のどちらでもよく、プロピレンユニットからのみ成るホモポリマーであってもよい。

立体規則性としてもアタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックなど多様な構造のものがあり、いずれも使用できる。例えば、市販のプロピレンの中には主としてアイソタクチックからなり、副成分として若干のアタクチックが混在しているものがあるが、このようなものであっても用いることは可能である。共重合体としては、一般的にはエチレンやブテンなどとのランダムコポリマーや3元ターポリマーなどが知られている。好ましくは、添加剤として、スリップ剤やアンチブロッキング剤を含まないものがよい。また、食品包装用フィルムとして使用する場合は、安全性の観点から、例えば、住友化学製ノーブレンW531D、ノーブレンFS2011Dなどのポリオレフィン等衛生協議会の自主規制基準に合格したものが好ましい。また、メルトフローレートにおいては、JIS-K6758に準拠の方法において、230℃、2.16kgの荷重を掛けた状態で、1～20g/10分の範囲にあることが好ましい。

フィルム全体の柔軟性に関連する引張弾性率は200～1000MPaが好ましい。これはASTM-D-882記載の方法に準拠して引張試験機を用いフィルムの縦方向（MD—引取方向）及び横方向（TD—引取方向に垂直な方向）の2%歪み時の引張弾性率の平均値とする。この範囲であると、フィルムの柔軟性、ハリ、コシ感に優れ、かつ、柔軟性、密着性に優れる。好ましくは400MPa以上700MPa未満である。

フィルムの密着性は、JIS-Z-0237に記載の方法に準拠し、幅20m

mのフィルムを質量2 kg、幅45 mmの荷重ロールを用いてガラス板に貼付たものを、90度剥離試験を行った場合、剥離強度値が0.7 cN以上であることが好ましく、さらに、1.5 cN以上であると好ましいが、フィルムの引き出しやすさから上限は4 cNである。さらに優れた引き出しやすさが要求される場合には、3 cN以下とすると好ましい。

上記範囲の引張弾性率や密着性は選ばれる柔軟剤と密着剤、場合によっては液状助剤やポリプロピレン樹脂の最適な組み合わせによって達成される。例えば非晶性または低結晶性プロピレン- α オレフィンと液状ポリブテンの所定量の組み合わせや、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンと水添石油樹脂とミネラルオイルの所定量の組み合わせとするとよい。

全体の層構成比は、全層厚みを100としたとき、例えば表層、接着層、内層、接着層、表層の5層構成においては両表層が50から90、両接着層は5から30、内層は5から25の割合の範囲内で調整されるのがより好ましい。また、例えば表層、ポリプロピレン系を主体とする組成物層、接着層、内層、接着層、ポリプロピレン系を主体とする組成物層、表層の7層構成においては両表層が5から20、両ポリプロピレン系を主体とする組成物層は40から85、両接着層は5から20、内層は5から20の割合で調整されるのが好ましい。2つの表層あるいは2つの接着層の厚みは異なっても良いが、フィルムの表裏を区別しないので、同じ厚みであることがより好ましい。

フィルム全体の厚みは、フィルムとしての強度、ハリやコシ感、包装する際の柔軟性、ガスバリア性の観点から3 μ m以上が好ましく、包装する際の物品に対する密着性、巻物とした場合の製品の質量、巻径、使用時の取り扱いの容易さ等の観点から25 μ m以下がさらに好ましい。特にガスバリア性、柔軟性、及び被包装物への追従性のバランスをとるためには、6 μ mから15 μ mがより好ましい。

本発明のフィルムを製造する方法としては、公知のフィルム成形方法を用いることが可能である。表層のポリプロピレン系樹脂組成物の調製は、押出機などによる熔融混練によって行われる。柔軟剤、密着剤がペレット状、粒状、フレーク

状、粉状など、固形の場合は、市販のポリプロピレン樹脂ペレットとともに、所定量をブレンダーなどに投入し、充分均一に混合する。これを表層用押出機に投入して適当な温度で混練することで、均一な組成物とし、多層ダイなどから接着層や内層と合わせて多層フィルムとして押出すこともできる。また、公知の方法でこれらを充分、熔融混練しペレタイザーなどでペレットとしてから、表層用押出機に投入して用いることもできる。

液状の添加物の有する機能をフィルムに付加する際には、成形後のフィルムに塗布する方法もあるが、例えば単軸押出機もしくは二軸押出機などの例えば熔融ゾーンに、加圧送液ポンプなどで熔融樹脂中に注入し混練することもできる。内層用の原料の調製は、エチレンービニルアルコール樹脂やナイロン系樹脂などのペレットをそのまま用いる場合、特段の工程は不要であるが、前述のように可塑剤などを添加する場合はブレンダーなどで均一に混合したものを、内層用押出機に投入する。また、接着層についても同様の考え方で原料を調製する。

多層構成フィルムを製造するためには、例えば接着層を含む5層構成としては、前述した表層用押出機と並列に、接着層用、内層用の押出機を配置し、これらにそれぞれ、所定の樹脂を投入して充分混練、熔融し、その下流側でこれらの押出機からの樹脂を5層の層状に合流させ、例えば円環状ダイまたはスリット状の吐出口部をもつTダイなどを用いてシート状に成形して押出す。押出した樹脂は冷水槽中の通過や冷却ロールへの接触などの方法で冷却固化する。

押出後得られたシートを、公知の方法、すなわちテンター法やインフレーションバブル法などにより、縦方向及び／または横方向に延伸する。フィルムとしての強度、包装用ラップとして用いた場合のフィルムのカット性の観点から縦方向及び／又は横方向に2倍以上延伸する。テンター法による場合、縦、横方向の延伸順序は特に指定はない。また、縦、横方向の倍率は同一でなくともよい。延伸が終了したフィルムは、端部のトリミングや所望のサイズへのカット、あるいはフィルムが紙管等に巻かれた巻回フィルムを製造する際は、管などへ巻き付けるなど、目的とする製品の形態に応じた工程を経て製品とする。

本発明により得られたフィルムは、密着性、透明性、耐熱性、柔軟性、良好な

手触り感、ガスバリア性、防湿性、カット性、安全性に優れる。当該フィルムは例えば、家庭用の食品包装用ラップフィルムとして好適に使用されるものである。

<実施例>

次に、本発明の実施形態について例示する。何れも本発明の一形態であり、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

なお、本発明によって得られるフィルムの性能評価方法は以下の通りである。

密着性の評価は、J I S - Z - 0 2 3 7 に記載の方法に準拠し、幅 2 0 m m のフィルムを質量 2 k g 、幅 4 5 m m の荷重ロールを用いてガラス板に貼付たものを、9 0 度剥離試験を行った場合の剥離強度値 (P) が 1 . 5 c N 以上を A 、 0 . 7 c N 以上 1 . 5 c N 未満を B 、 0 . 3 c N 以上 0 . 7 c N 未満を C 、 0 . 3 c N 未満を D とした。

透明性は、A S T M - D - 1 0 3 記載の方法に準拠して N D H - 3 0 0 A (日本電色製) を用いて得られたフィルムの曇り度 (H) を測定し、その測定値が 1 . 0 未満を A 、 1 . 0 以上 2 . 0 未満を B 、 2 . 0 以上 3 . 0 未満を C 、 3 . 0 以上を D とした。

耐熱性は、東京都消費生活条例第 1 1 条に基づき、耐熱温度 (T) が 1 4 0 ° C 以上のフィルムを A 、 1 3 0 ° C から 1 3 5 ° C のものを B 、 1 2 5 ° C 以下のものについては D とした。

柔軟性は、A S T M - D - 8 8 2 記載の方法に準拠してテンシロンを用いフィルムの縦方向 (M D) 及び横方向 (T D) の 2 % 歪み時の引張弾性率を測定し、縦横双方の平均値 (M) が 4 0 0 M P a 以上 7 0 0 M P a 未満のものを A 、 2 0 0 M P a 以上 4 0 0 M P a 未満及び 7 0 0 M P a 以上 1 0 0 0 M P a 未満のものを B 、 1 0 0 M P a 以上 2 0 0 M P a 未満のものを C 、 1 0 0 M P a に満たないかもしくは 1 0 0 0 M P a 以上のものを D とした。

手触り性は、無作為に選出した所定人数の主婦 5 0 人に手触りの良さを良い、悪いで官能評価して貰い、良いとした人数 (N) が 4 5 人以上を A 、 4 0 人以上を B 、 3 0 人以上を C 、これ以外を D とした。

ガスバリア性は、酸素ガスに対するバリア性をASTM-D-3985に準拠した方法でMOCON社製OX-TRAN200Hを用いて測定し、大気圧下、温度23℃、湿度65%の条件での値(B)が、 $200\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{atm} \cdot 11\text{ }\mu\text{m}$ 未満の値をA、 $200\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{atm} \cdot 11\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{atm} \cdot 11\text{ }\mu\text{m}$ 未満をB、 $500\text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hrs} \cdot \text{atm} \cdot 11\text{ }\mu\text{m}$ 以上をDとした。

フィルムのカット性は、得られたフィルムを紙管に300mm幅、巻長10mで巻き付け、食品包装用ラップ様の巻き姿に仕上げ、次いでこれを市販の家庭用ラップ用化粧箱に収納しその付属の鋸刃にて切断した。その時の切断の状態から、軽い力できれいに切断可能であったものをA、多少の力が必要なもののきれいに切断可能であるものをB、切断可能であるが切断しにくいものをC、うまく切断できずフィルムが伸びたり、斜めに破れたり、力が掛かりすぎて化粧箱がつぶれたりするものをDとした。

以上を表1にまとめて示した。何れの評価項目においてもAが最も優れており、B以上の場合を実用上可能な程度とし、C及びDについては実用上問題があると判定した。

表 1

評価項目	単位	A	B	C	D
密着性	cN	$1.5 \leq P \leq 4$	$0.7 \leq P < 1.5$	$0.3 \leq P < 0.7$	$P < 0.3$
透明性	%	$H < 1.0$	$1.0 \leq H < 2.0$	$2.0 \leq H < 3.0$	$3.0 \leq H$
耐熱性	°C	$140 \leq T$	$T = 130$ or 135	—	$T \leq 125$
柔軟性	MPa	$400 \leq M < 700$	$200 \leq M < 400$ or $700 \leq M < 1000$	$100 \leq M < 200$	左記以外
酸素ガス バリア性	$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot$ 24hrs· $\text{atm} \cdot 11 \mu\text{m}$	$B < 200$	$200 \leq B < 500$	—	$500 \leq B$
手触り性	人数	$45 \leq N$	$40 \leq N < 45$	$30 \leq N < 40$	$N < 30$
カット性	—	軽い力できれいに切断可能	多少の力が必要なもののきれいに切断可能	切断可能であるが切断しにくい	左記以外

[実施例 1]

ポリプロピレン樹脂（住友化学製、ノーブレンW531D、プロピレンーエチレンーブテンのランダムターポリマー、MFR=9 g/10分）、柔軟剤として、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体樹脂（旭化成工業製、タフテックL515）、さらに密着剤として、水添ジシクロペンタジエン系石油樹脂（丸善石油化学製、マルカレッツH925C）をブレンドした。配合は、ポリプロピレン樹脂と柔軟剤を質量比で80：20の割合とし、この合計100質量部に対し、5質量部の密着剤を割合とした。ブレンダーに投入し、5分間常温でよく混合した。

この混合ペレットを表層、接着層、内層の3種5層用多層押出機装置の表層用押出機に投入した。また、接着層用押出機には酸変性ポリプロピレン系接着性樹脂（三井化学製、アドマーQF570）を、内層用押出機にはエチレンービニルアルコール共重合体樹脂（クラレ製、エバールEP-S124B）を投入し、これをそれぞれの押出機で充分熔融混練し、多層円環状ダイで温度220℃にて積層し3種5層のフィルムとして押出した。

得られたフィルムをインフレーションバブル式延伸装置で、延伸温度120℃で縦に5倍、横に4倍延伸した。その後、フィルムの端部をトリミングし、ほぼ均質な、全体厚みが11 μ mのフィルムを得た。各層の厚みは、全層厚みを100とすると、表層、接着層、内層、接着層、表層の順に35、10、10、10、35であった。このフィルムの物性を測定したところ、表2に示すように良好な性能を示すものであった。

[実施例 2]

実施例1の表層の樹脂組成について、実施例1と同じポリプロピレン樹脂及び、実施例1と同じスチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体樹脂を質量比で95：5の割合とし、これを100質量部としたときに実施例1の密着剤の他に、さらに液状密着助剤としてミネラルオイル（松村石油製、スモイルP70）を10質量部追加した。その他は実施例1と同様の方法で厚み11 μ m

のフィルムを得た。このフィルムの物性を測定したところ表 2 に示すように良好な性能を示すものであった。

[実施例 3]

実施例 1 の表層の樹脂組成に、さらに液状密着助剤としてミネラルオイル（松村石油製、スモイル P 70）を、ポリプロピレン系樹脂と柔軟剤を合わせて 100 質量部としたとき、これに対して 5 質量部となるよう添加した。その他は実施例 1 と同様な方法で厚み $11\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムの物性を測定したところ表 2 に示すように良好な性能を示すものであった。

[実施例 4]

実施例 2 の表層の樹脂組成で液状密着助剤を脂肪酸トリグリセライド（理研ビタミン製、アクター LO 1）10 質量部に変更する他は、実施例 2 と同様な方法で厚み $11\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムの物性を測定したところ表 2 に示すように良好な性能を示すものであった。

[実施例 5]

実施例 3 のポリプロピレン樹脂をホモポリプロピレン（住友化学製、ノーブレン FS 2011D、MFR = $2.5\ \text{g}/10\text{分}$ ）とし柔軟剤との質量混合比を 70 : 30 に変更した他は実施例 3 と同様な方法で厚み $11\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムの物性を測定したところ表 2 に示すように良好な性能を示すものであった。

[実施例 6]

実施例 3 の密着剤を水添テルペン樹脂（ヤスハラケミカル製、クリアロン P 125）15 質量部に変更する他は実施例 3 と同様な方法で厚み $11\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムの物性を測定したところ表 2 に示すように良好な性能を示すものであった。

〔実施例 7〕

実施例 3 の柔軟剤を低結晶性プロピレン- α オレフィン共重合体樹脂（三井化学製、タフマーXR110T）に、密着剤を液状水添ポリブテン（日本油脂製、ニッサンポリブテン10SH）10質量部に変更する他は実施例 3 と同様な方法で厚み11 μ mのフィルムを得た。このフィルムの物性を測定したところ表 2 に示すように良好な性能を示すものであった。

〔実施例 8〕

実施例 2 で得られるフィルムの厚みを20 μ mとする他は、実施例 2 と同様な方法でフィルムを得たところ、表 2 に示すように良好な性能を示すものであった。

〔実施例 9〕

実施例 7 で表層の密着剤として用いた液状水添ポリブテン（日本油脂製、ニッサンポリブテン10SH）10質量部に代えて、水添ロジンエステル（ハーキュレス社製、FORAL105）10質量部を用いた他は、実施例 7 と同様な方法で、厚み11 μ mのフィルムを得た。このフィルムの物性を測定したところ、表 2 に示すように良好な性能を示すものであった。

〔比較例 1〕

実施例 1 で表層の密着剤として用いたマルカレッツH925Cを使用しない組成で表層を構成したところ、表 2 に示すような性能しか得られなかった。

〔比較例 2〕

実施例 1 で表層の柔軟剤として用いたタフテックL515を使用しない組成で表層を構成したところ、表 2 に示すような性能しか得られなかった。

〔比較例 3〕

実施例 1 で内層樹脂として用いたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂エバール E P - S 1 2 4 B を使用せず、表層と接着層のみでフィルムを構成したところ、表 2 に示す性能しか得られなかった。

[比較例 4]

実施例 3 で表層の密着剤として用いたマルカレッツ H 9 2 5 C を使用しない組成で表層を構成したところ、表 2 に示す性能しか得られなかった。

[比較例 5]

実施例 3 で表層の密着剤として用いたマルカレッツ H 9 2 5 C の量を 5 0 質量部として表層を構成したところ、巻き取ったフィルムが保存中にブロッキングを起こした。フィルム製膜時に巻き取らずに保存しておいたフィルムを使用して、性能を評価したが表 2 に示すような性能しか得られなかった。前記のような理由で紙管巻きの状態にしても容易にフィルムを引き出すことができないので、カット性の評価は出来なかった。

[比較例 6]

実施例 3 で表層の柔軟剤として用いたタフテック L 5 1 5 の量を 9 0 w t % としたところ、表層樹脂の押出が安定せず外観の良好なフィルムの製膜ができなかった。

[比較例 7]

実施例 3 で表層の液状助剤として用いたスモイル P 7 0 の添加量を 4 5 質量部とする他は実施例 3 と同様な方法でフィルムを得ようとしたところ、表層樹脂の熔融張力が低すぎて安定な押出ができず評価しうるフィルムが採取できなかった。

[比較例 8]

実施例 7 で表層の柔軟剤として用いたプロピレンー α オレフィン共重合体樹脂

に代えて、エチレン- α オレフィン共重合体樹脂（三井化学製、タフマー P O 6 8 0）を用いる他は、実施例 7 と同様な方法でフィルムを得たところ、表 2 に示すような性能しか得られなかった。

〔比較例 9〕

実施例 7 で表層の柔軟剤として用いたプロピレン- α オレフィン共重合体樹脂に代えて、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体樹脂（旭化成工業製、タフテック L 5 1 5）を用いる他は、実施例 7 と同様な方法で、フィルムを得たところ、表 2 に示すような性能しか得られなかった。

表2(その1)

	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリプロ ピレン	W531D 80wt%	← 95wt%	← 80wt%	← 95wt%	FS2011D 70wt%	W531D 80wt%	←	← 95wt%	← 80wt%
柔軟剤	L515 20wt%	← 5wt%	← 20wt%	← 5wt%	← 30wt%	L515 20wt%	XR110T 20wt%	L515 5wt%	XR110T 20wt%
密着剤	H925C 5質量部	← ←	← ←	← ←	← ←	P125 15質量部	10SH 10質量部	H925C 5質量部	FORAL105 10質量部
液状密着 助剤	なし	P70 10質量部	P70 5質量部	LO1 10質量部	P70 5質量部	←	←	←	←
接着層	QF570	←	←	←	←	←	←	←	←
内層	EP-S124B	←	←	←	←	←	←	←	←
密着性	B	A	A	A	B	A	A	A	A
透明性	A	A	A	A	A	A	A	B	A
耐熱性	A	A	A	A	A	A	B	A	B
柔軟性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
酸素ガス バリア性	A	A	A	A	A	A	A	A	A
手触り性	A	A	A	A	A	B	A	B	A
カット性	A	A	A	A	A	A	B	A	A

表2(その2)

	比較例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリプロ ピレン	W531D 80wt%	← ←	← ←	← ←	← ←	← 10wt%	← 80wt%	← ←	← ←
柔軟剤	L515 20wt%	なし	L515 20wt%	← ←	← ←	← 90wt%	← 20wt%	P0680 20wt%	L515 ←
密着剤	なし	H925C 5質量部	← ←	なし	H925C 50質量部	← ←	← ←	10SH 10質量部	← ←
液状密着 助剤	なし	なし	なし	P70 5質量部	← ←	← ←	← 45質量部	← 5質量部	← ←
接着層	QF570	←	←	←	←	←	←	←	←
内層	EP-S124B	←	なし	EP-S124B	←	←	←	←	←
密着性	D	D	B	D	C	評価しうる	評価しうる	C	A
透明性	A	A	A	A	C	フィルム	フィルム	D	A
耐熱性	A	A	B	A	D	が採れな かった	が採れな かった	B	B
柔軟性	A	D	A	A	D	が採れな かった	が採れな かった	C	C
酸素ガス バリア性	A	A	D	A	A	が採れな かった	が採れな かった	B	A
手触り性	A	D	A	A	C			C	D
カット性	B	A	A	B	—			D	C

(注)

W 5 3 1 D = ノーブレン W 5 3 1 D、
F S 2 0 1 1 D = ノーブレン F S 2 0 1 1 D、
L 5 1 5 = タフテック L 5 1 5、
X R 1 1 0 T = タフマー X R 1 1 0 T、
P 0 6 8 0 = タフマー P 0 6 8 0、
H 9 2 5 C = マルカレッツ H 9 2 5 C、
P 1 2 5 = クリアロン P 1 2 5、
1 0 S H = ニッサンポリブテン 1 0 S H、
Q F 5 7 0 = アドマー Q F 5 7 0、
E P - S 1 2 4 B = エバール E P - S 1 2 4 B、
P 7 0 = スモイル P 7 0、
L O 1 = アクター L O 1

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

<産業上の利用可能性>

本発明によるフィルムにより、以上の説明のように密着性、透明性、耐熱性、柔軟性、ガスバリア性、手触り性、カット性に優れたポリプロピレン系ラップフィルムを提供することができる。該フィルムは、例えば食品包装用ラップフィルムに好適に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. ポリプロピレン系樹脂 99～20 wt %、柔軟剤 1～80 wt %、これらの合計 100 質量部に対して、2～30 質量部の密着剤を含む組成物からなる表層、ガスバリア樹脂からなる内層を有し、縦方向及び／又は横方向に 2 倍以上延伸した多層フィルムであって、

前記柔軟剤が、非晶性又は低結晶性プロピレン- α オレフィン共重合体、結晶性ポリブテン-1 から選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記密着剤が水添石油樹脂、水添テルペン系樹脂、水添ロジン系樹脂、液状ポリブテン、液状ポリイソブチレン、液状ブチルゴムから選ばれる少なくとも 1 種である、ポリプロピレン系ラップフィルム。

2. 引張弾性率が 200～1000 MPa である請求の範囲第 1 項のポリプロピレン系ラップフィルム。

3. ポリプロピレン系樹脂 99～20 wt %、柔軟剤 1～80 wt %、これらの合計 100 質量部に対して、2～30 質量部の密着剤を含む組成物からなる表層、ガスバリア樹脂からなる内層を有し、縦方向及び／又は横方向に 2 倍以上延伸した多層フィルムであって、

前記柔軟剤がスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレン、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン、スチレン-ブタジエン-スチレン、またはスチレン-イソprene-スチレンの何れかのブロック構造を分子鎖中に含む共重合体から選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記密着剤が水添石油樹脂、水添テルペン系樹脂、水添ロジン系樹脂、液状ポリイソブチレン、液状ブチルゴムから選ばれる少なくとも 1 種である、ポリプロピレン系ラップフィルム。

4. 表層のポリプロピレン系樹脂と柔軟剤の合計 100 質量部に対して、

0. 01～30質量部の液状密着助剤を表層に含有し、該液状密着助剤がミネラルオイル、白色鉱物油、ポリアルキレングリコール、アルキレングリコール、シヨ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、高級アルコール脂肪酸エステル類から選ばれる少なくとも1種である、請求の範囲第1項または第3項に記載のポリプロピレン系ラップフィルム。

5. 内層のガスバリア樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体樹脂である請求の範囲第1項または第3項の何れかに記載のポリプロピレン系ラップフィルム。

6. 内層のガスバリア樹脂がエチレンービニルアルコール共重合体樹脂である請求の範囲第4項に記載のポリプロピレン系ラップフィルム。

7. フィルム全体の厚みが3～25 μm である請求の範囲第1項または第3項に記載のポリプロピレン系ラップフィルム。

8. フィルムの密着度が0.7～4 cNである請求の範囲第1項または第3項に記載のポリプロピレン系ラップフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B32B27/32, C08J5/18, B65D65/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B32B27/32, C08J5/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 53-8295 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO., LTD.), 25 January, 1978 (25.01.1978),	3-8
A	Claims; page 3, lower right column, lines 2 to 12 (Family: none)	1,2
Y	JP 6-155677 A (MITSUBISHI KASEI CORP.), 03 June, 1994 (03.06.1994),	3-8
A	Full text (Family: none)	1,2
Y	JP 7-285200 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 31 October, 1995 (31.10.1995),	3-8
A	Full text (Family: none)	1,2
Y	JP 6-322194 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.1994),	3-8
A	Full text (Family: none)	1,2
Y	JP 2000-191803 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 11 July, 2000 (11.07.2000),	3-8
A	Full text (Family: none)	1,2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 05 February, 2002 (05.02.02)		Date of mailing of the international search report 12 February, 2002 (12.02.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-154479 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 17 June, 1997 (17.06.1997), Full text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B32B 27/32, C08J 5/18, B65D 65/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B32B 27/32, C08J 5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 53-8295 A (日本石油化学株式会社) 1978. 01. 25, 特に特許請求の範囲、第3頁右下欄2-12行 (ファミリーなし)	3-8 1, 2
Y A	J P 6-155677 A (三菱化成株式会社) 1994. 06. 03, 全文献 (ファミリーなし)	3-8 1, 2
Y A	J P 7-285200 A (三菱化学株式会社) 1995. 10. 31, 全文献 (ファミリーなし)	3-8 1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 02. 02

国際調査報告の発送日

12.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4 S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 6-322194 A (呉羽化学工業株式会社) 1994. 11. 22, 全文献 (ファミリーなし)	3-8
A		1, 2
Y	J P 2000-191803 A (三菱化学株式会社) 2000. 07. 11, 全文献 (ファミリーなし)	3-8
A		1, 2
A	J P 9-154479 A (三菱樹脂株式会社) 1997. 06. 17, 全文献 (ファミリーなし)	1-8